

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-241062

(43)Date of publication of application : 06.10.1988

(51)Int.Cl.

C08L 67/00
C08L 21/00
C08L 21/00
C08L 51/06
C08L 51/06

(21)Application number : 62-075462

(71)Applicant : SUMITOMO NAUGATUCK CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1987

(72)Inventor : HIRAI MIKIO
TATSUTA ATSUO
YOSHIDA TOMIO

(54) MOLDING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a molding resin compsn. having excellent properties such as impact strength, weld strength, rigidity, molding shrinkage, etc., by blending a satd. polyester resin with a specific graft copolymer and optionally, a rubber-reinforced resin.

CONSTITUTION: This molding resin compsn. is formed from a satd. polyester resin (A), a graft copolymer (B) and a rubber-reinforced resin (C) in a weight ratio of A to (B+C) of 95:5W5 and B to C of 100:0W5:95. Component (B) is a graft copolymer obtnd. by polymerizing an unsaturated epoxy monomer and at least one monomer selected from the group consisting of arom. vinyl compds., vinyl cyanide compds. and alkyl unsaturated carboxylates in the presence of an ethylene/α-olefin rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-241062

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 L 67/00
21/00
51/06

識別記号
LNZ 7311-4J
LBF C-6770-4J
LBQ B-6770-4J
LLJ A-6681-4J
101

府内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 成形用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-75462

⑰ 出 願 昭62(1987)3月27日

⑱ 発明者 平井 幹夫 愛媛県新居浜市星越町4-6

⑲ 発明者 竜田 篤夫 愛媛県新居浜市西原町2-15-13

⑳ 発明者 吉田 富雄 愛媛県新居浜市中村2-14-48

㉑ 出願人 住友ノーガタツク株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

明細書

1. 発明の名称

成形用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

飽和ポリエステル樹脂(A)、グラフト共重合体(B)およびゴム強化樹脂(C)とからなり、(A)：(B)+(C)の重量比が95:5～5:95、(B)：(C)の重量比が100:0～5:95であり、かつグラフト共重合体(B)がエチレン-αオレフィン系ゴムの存在下に芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群から選ばれる1種以上の単量体および不飽和エポキシ単量体を重合して得られたグラフト共重合体であることを特徴とする成形用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、耐衝撃性、ウエルド強度、剛性、成形収縮率に優れる飽和ポリエステル系の成形用樹脂組成物に関するものである。

〈従来の技術〉

ポリブチレンテレフタレートやポリエチレンテレフタレートに代表される飽和ポリエステル樹脂は、その優れた特性から電気部品、機械部品あるいは自動車部品などの広い分野で使用されている。

成形材料としての飽和ポリエステル樹脂は、その結晶化挙動のためにノット付衝撃強度が低く、また成形収縮率が大きい等の欠点を有しているため、従来より、これらの問題点を改良する方法として飽和ポリエステル樹脂にABS系樹脂を配合する方法(特公昭47-30421、特公昭51-25261)、AES系樹脂を配合する方法(特開昭57-117556)、α-オレフィン/グリシジルメタクリレート共重合体を配合する方法(特公昭58-47419)、エチレン/プロピレン系ゴム及びα-オレフィン/クリシジルメタクリレート共重合体を配合する方法(特明昭58-17151、特開昭58-17148)、エポキシ化EPDMの利

用(特開昭60-168750)等が提案されている。

しかしながら、これらの方法はいずれもノット付衝撃値の改良効果が小さい、一般的な射出成形法において生じるウエルド部(金型内で溶融樹脂が交差・接合する個所)の落球衝撃強度が著しく低い、引張り強度、曲げ弾性率等の剛性が著しく低い、成形収縮率が大きいなどの欠点を有しており、満足できる特性を有する成形材料とは言い難いのが現状である。

本出願人は、概にノット付衝撃強度及びウエルド強度の優れた成形材料として飽和ポリエスチル樹脂、ゴム強化樹脂及び変性オレフィン樹脂からなる組成物を見い出し特許出願しているが(特開昭60-68250)、更に物性の改良された成形材料の開発が望まれていた。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明者らは上述の問題点について鋭意研究した結果、飽和ポリエスチル樹脂と特定のグラフト共重合体、または飽和ポリエスチル樹脂、

ラメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエスチルのハードセグメントとポリエーテルのソフトセグメントを有するポリエスチルーエーテルブロックポリマー等が挙げられ、1,4-ブタンジオールヒテレフタル酸あるいはテレフタル酸ジメチルヒテレングリコール等から合成される。

本発明におけるグラフト共重合体 α とは、エチレン- α オレフィン系ゴムの存在下に芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエスチル化合物からなる群から選ばれる1種以上の単量体および不飽和エポキシ単量体を重合してなるグラフト共重合体である。

エチレン- α オレフィン系ゴムとは、エチレンとプロピレン又はブテンからなる二元共重合体(EPR)、エチレン、プロピレン又はブテンおよび非共役ジエンからなる三元共重合体(EPDM)などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。

ゴム強化樹脂ならびに特定のグラフト共重合体からなる組成物が、目的とする特性を有する組成物であることを見い出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、飽和ポリエスチル樹脂 α 、グラフト共重合体 α およびゴム強化樹脂 β とからなり、 α ： α + β の重量比が95：5～5：95、 α ： β の重量比が100：0～5：95であり、かつグラフト共重合体 α がエチレン- α オレフィン系ゴムの存在下に芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエスチル化合物からなる群から選ばれる1種以上の単量体および不飽和エポキシ単量体を重合して得られたグラフト共重合体であることを特徴とする耐衝撃性、ウエルド強度、剛性、成形収縮率等の特性に優れる成形用樹脂組成物を提供するものである。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明における飽和ポリエスチル樹脂 α としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリテト

三元共重合体(EPDM)における非共役ジエンとしては、ジシクロベンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等が挙げられる。

二元共重合体(EPR)および三元共重合体(EPDM)におけるエチレンとプロピレン又はブテンのモル比は5：1から1：2の範囲であることが好ましい。

また、三元共重合体(EPDM)においては非共役ジエンの割合がヨウ素値に換算して2～50の範囲のものが好ましい。

芳香族ビニル化合物としては、ステレン、 α -メチルステレン、 α -クロロステレン、p-トーブチルステレン、p-メチルステレン、o-クロロステレン、p-クロロステレン、2,5-ジクロロステレン、3,4-ジクロロステレン、p-ブロモステレン、o-ブロモステレン、2,5-ジブロモステレン、3,4-ジブロモステレン、シアノステレン、2-イソブロ

ペニルナフタレンなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にステレンおよび α -メチルステレンが好ましい。

シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリルなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にアクリロニトリルが好ましい。

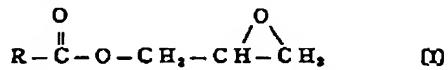
不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にメチルメ

たはメチル基)で表わされるエポキシアルケン類などを挙げることができる。

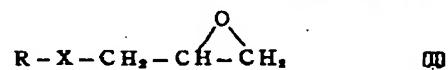
具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、ブチントリカルボン酸のモノ、ジおよびトリグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシス- α -ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-8-ジカルボン酸(商品名ナジック酸)のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシス- α -ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2-8-ジカルボン酸(商品名メチルナジック酸)のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびジグリシジルエステル、ロースチレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ステレン- α -グリシジルエーテルまたは α -グリシジルスチレン、3-4-エポキシ-1-ブテン、3-4-エポキシ-3-

タクリレートが好ましい。

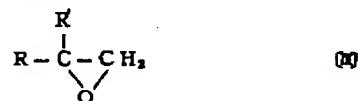
不飽和エポキシ単量体とは、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を各1個以上有する単量体である。このような不飽和エポキシ単量体としては、たとえば一般式



(ここで、Rは重合可能なエチレン性不飽和結合を有する炭化水素基を示す)で表わされるような不飽和グリシジルエステル類および一般式



(ここで、Rは(1)式のものと同じ、Xは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ で表わされる2価の基である)で表わされる不飽和グリシジルエーテル類および一般式



(ここで、Rは(2)式のものと同じ、Rは水素ま

メチル-1-ブテン、3-4-エポキシ-1-ペンテン、3-4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5-6-エポキシ-1-ヘキセンおよびビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを挙げることができる。

グラフト共重合体(1)を重合する際のエチレン- α オレフィン系ゴムと各単量体との構成比には特に制限はないが、最終樹脂組成物の物性面からゴム100重量部当り、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物からなる群から選ばれる1種以上の単量体1.0~2000重量部および不飽和エポキシ単量体0.1~100重量部であることが好ましい。特にゴム100重量部当り、単量体20~1000重量部および不飽和エポキシ単量体0.1~50重量部が望ましい。

特に不飽和エポキシ単量体が0.1重量部以下では耐衝撃性、ウエルド強度の改良効果が少なく、50重量部以上では加工性が低下する傾向にある。

グラフト共重合体の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、乳化-懸濁重合法、塊状-懸濁重合法等が挙げられる。

本発明において用いることのできるゴム強化樹脂④とは、ゴムに芳香族ビニル化合物、シアノ化ビニル化合物および他の共重合可能なビニル化合物からなる群より選択された2種以上の化合物をグラフト重合したグラフト共重合体、または、かかるグラフト共重合体と上述の化合物群より選択された2種以上の化合物を共重合した共重合体との混合物である。

ゴム強化樹脂④を構成することのできるゴムとしては、グラフト共重合体の項で述べられたエチレン-αオレフィン系ゴムをはじめ、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のジエン系ゴム、ポリブチルアクリレート、C₁~₁₆のアルキルアクリレートと他の共重合可能な化合物（芳香族ビニル、シアノ化ビニル等）および/または架橋剤からなる共重合体等のアクリル

らに各化合物の組成比にも特に制限はないが芳香族ビニル化合物50~80重量%およびシアノ化ビニル化合物および/または他のビニル化合物20~50重量%（全化合物100重量%当り）であることが好ましい。

ゴム強化樹脂④の製造法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、乳化-懸濁重合法、塊状-懸濁重合法等が挙げられる。

本発明の成形用樹脂組成物は、上述の飽和ポリエステル樹脂④とグラフト共重合体④またはそれら④、④とゴム強化樹脂④とからなり、その組成比率（重量比）は、④：（B+C）が95:5~5:95であり、かつ④:④が100:0~5:95である。

④:（B+C）における④が95を越えると十分な耐衝撃性が得られず、また5未満では耐溶剤性が低下する。また④:④における④が5未満では十分なウエルド強度が得られない。

さらに、これらを混合する方法ならびに順序

系ゴム、塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。

また、ゴム強化樹脂④を構成することのできる芳香族ビニル化合物ならびにシアノ化ビニル化合物としては、それぞれグラフト共重合体の項で例示されたものが挙げられる。

さらに、他の共重合可能なビニル化合物としては、グラフト共重合体の項で例示された不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物をはじめ、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸ならびにその無水物、マレイミド、メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特に（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

ゴム強化樹脂④におけるゴム含有量にも特に制限はないが、5~60重量%（ゴム強化樹脂100重量%当り）であることが好ましい。さ

には何ら制限はなく、公知の混合機を用いて行うことができる。また混合時公知の染顔料、安定剤、可塑剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、充填剤等の添加も十分可能である。

以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

実施例および比較例

飽和ポリエステル樹脂、グラフト共重合体、ゴム強化樹脂または公知の飽和ポリエステル樹脂用改質剤を表-1~2に示す配合比率に基づき、2軸押出機を用いて一括混合し、各種組成物を得た。

その後、射出成形機を用いて試験片を作成し、物性を測定した。

得られた結果を表-1~2に示す。

① 饱和ポリエステル樹脂

ポリブチレンテレフタレート（三菱レイヨン社製“タフペットN-1000”）

② グラフト共重合体④

(1) B-(1)

ヨウ素価15.3、ムーニー粘度6.7、プロピレン含有量5.0重量%、ジエン成分としてエチリデンノルボルネンを含むEPDM24.0重量部をノーヘキサン300.0重量部および二塩化エチレン200.0重量部に溶解し、グリシジルメタクリレート2.4重量部、アクリロニトリル8.0重量部、ステレン24.0重量部および過酸化ベンゾイル8重量部を加え、67℃、10時間窒素雰囲気下で重合した。重合液を大過剰のメタノールと接触させ、析出した沈殿物を分離、乾燥後、グラフト共重合体を得た。

(2) B-(2)

グリシジルメタクリレートを24重量部使用した他は(1)と同様の操作を行ない、グラフト共重合体を得た。

(3) B-(3)

EPDMを7.0重量部、グリシジルメ

プロピレン含有量5.0重量%、ジエン成分としてエチリデンノルボルネンを含むEPDM24.0重量部をノーヘキサン300.0重量部および二塩化エチレン200.0重量部に溶解し、アクリロニトリル8.0重量部、ステレン24.0重量部および過酸化ベンゾイル8重量部を加え、67℃、10時間窒素雰囲気中で重合した。重合液を大過剰のメタノールと接触させ、析出した沈殿物を分離、乾燥後、ゴム強化樹脂を得た。

(4) C-(4)

EPDMを7.0重量部使用した他は(3)と同様の操作を行ない、ゴム強化樹脂を得た。

○エチレン/プロピレン系ゴム

住友化学社製 エスプレン-505

○オレフィン/グリシジルメタクリレート共重合体

エチレン9.0重量部とグリシジルメタク

タクリレートを9.5重量部使用した他は

(1)と同様の操作を行ない、グラフト共重合体を得た。

○ゴム強化樹脂

(1) C-(1)

ポリブタジエン(ゲル9.0%)5.0重量部(固体分)、過硫酸カリウム0.5重量部、オレイン酸カリウム0.5重量部およびドデシルメルカプタン0.8重量部を混合した後、ステレン3.6重量部およびアクリロニトリル1.4重量部を加え、70℃で8時間重合し、さらに1時間熟成させた。塩析、脱水、乾燥後ゴム強化樹脂(ゴム粒径0.3~0.4μ)を得た。

(2) C-(2)

上記C-(1)とアクリロニトリル/ステレン共重合樹脂とを40/60(重量比)で混合したもの。

(3) C-(3)

ヨウ素価15.3、ムーニー粘度6.7、

リレート1.0重量部からなる共重合体

○エポキシ化EPDM

U.S.P.3155688号に準拠し、芳香族炭化水素溶液中においてベルオキシ酸とEPDMとを反応させ、エポキシ化EPDMを得た。

表-1 実施例

組成および特性	試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
○飽和ポリエスチル樹脂(A)		9.0	7.0	7.0	7.0	5.0	5.0	5.0	2.0	2.0
○グラフト共重合体(B)		1.0	8.0	5	5		5	1.0	8.0	5
B-(1)										
B-(2)										
B-(3)										
B-(4)										
○ゴム強化樹脂(C)				2.5		2.5				
C-(1)										
C-(2)										
C-(3)										
C-(4)										
ノッヂ付アイソット衝撃強度 %、23°C、 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)		27.2	69.8	43.7	45.2	48.3	32.1	85.2	35.8	28.7
ウエルド部の落球衝撃強度 23°C = ($\text{kg} \cdot \text{cm}$)		67.0	62.0	58.0	51.0	45.0	48.0	40.5	37.0	38.0
曲げ弾性率 $\times 10^4$ (kg/cm^2)		2.20	2.02	1.98	2.00	2.12	2.08	2.15	2.08	2.06
成形収縮率 (%)		0.9	0.8	0.9	0.8	0.7	0.2	0.8	0.6	0.6

表-2 比較例

組成および特性	試料番号	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
○飽和ポリエスチル樹脂(A)		100	98	70	70	70	70	50	80	70	70	80
○グラフト共重合体 B-(1)			2				1					
○ゴム強化樹脂(C)				8.0		3.0		5.0				
C-(1)												
C-(2)												
C-(3)												
C-(4)												
○エチレン/プロピレン系ゴム											1.5	
○オレフィン/グリシジルメタクリレート共重合体										3.0	1.5	
○エボキシ化 E P D M												2.0
ノッヂ付アイソット衝撃強度 %、23°C、 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)		3.6	4.8	1.25	8.7	11.7	13.2	26.8	8.8	11.9	23.1	5.4
ウエルド部の落球衝撃強度 23°C = ($\text{kg} \cdot \text{cm}$)		69.0	68.5	10.5	9.0	11.0	12.5	6.5	5.0	10.0	25.0	3.0
曲げ弾性率 $\times 10^4$ (kg/cm^2)		2.25	2.24	1.68	1.98	1.72	1.78	2.00	1.54	1.58	1.73	1.82
成形収縮率 (%)		2.4	1.9	1.1	0.9	0.9	0.8	0.9	2.1	2.6	1.4	1.9

■ - ウエルド強度 -

ゲート間隔 100mm の 2 つのゲート（各
2.5 × 2.0mm）より溶融樹脂（250～310
℃）を射出し、厚さ 8mm 縦横各 150mm の試
験片を作成する。試験片を治具（高さ 80mm、
内径 120mm、外径 126mm）の上に載せる。

28℃ に調整された恒温室で 1kg の鋼球を
試験片中心部（ウエルド部）に落下させ、試
験片が破壊しない最大エネルギー値 (J・cm)
を求める。

＜発明の効果＞

本発明の成形用樹脂組成物は、従来の飽和ポ
リエステル系樹脂組成物に比べ、耐衝撃性、ウ
エルド強度、剛性、成形収縮率に優れた組成物
である。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社